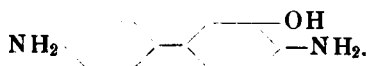


## Mittheilungen.

### 646. Arthur Weinberg: Ueber Oxydiphenylbasen.

(Eingegangen am 18. November.)

Die Paradiamine, welche durch Reduction von Azokörpern erhalten werden, haben in letzter Zeit in der Farbenindustrie ausgedehnte Verwendung gefunden. Es erschien daher von Interesse zu untersuchen, ob diejenigen Azokörper, welche durch Einwirkung von Diazoverbindungen auf Phenole entstehen, bei der Reduction in Oxydiphenylbasen übergeführt werden können. Der einfachste Repräsentant derartiger Basen ist das Diamidooxydiphenyl. Da im Benzol-azophenol die Hydroxylgruppe die Parastellung zur Azogruppe einnimmt, so gelingt die Umlagerung desselben zu einer Diphenylbase nicht. Die Entstehung des Diamidooxydiphenyls war daher nur dann zu erwarten, wenn bei dem Eingriff des Diazobenzols in das Phenol die Parastellung zur Hydroxylgruppe durch eine Gruppe zuvor substituirt war, die sich nachträglich wieder entfernen liess. Als ein Substituent von den verlangten Eigenschaften hat sich die Sulfogruppe erwiesen. Diazobenzol wurde mit Paraphenolsulfosäure verbunden und der entstandene Oxyazokörper reducirt. In glatter Weise wurde hierbei die Diamidooxydiphenylsulfosäure gebildet. Diese Reaction ist deshalb von besonderem Interesse, weil sie zeigt, dass zwei durchaus verschiedene Reste (der Rest der Amidophenolsulfosäure und der Rest des Anilins) sich zur Diphenylbindung vereinigen können. Erhitzt man die Diamidooxydiphenylsulfosäure mit Wasser unter Druck, so verwandelt sie sich quantitativ in das Sulfat des Diamidooxydiphenyls. Obwohl über die Constitution dieses Körpers infolge seiner Bildungsweise kaum ein Zweifel obwalten konnte, wurde seine Darstellung noch auf einem etwas abweichenden Wege ausgeführt. In der Benzol-azo-phenolsulfosäure wurde der Wasserstoff des Hydroxyls durch Aethyl ersetzt. Die Benzol-azo-phenetolsulfosäure ergab bei der Reduction Diamidoäthoxydiphenylsulfosäure. Wird diese mit Wasser auf circa 180° erhitzt, so erhält man zunächst das Sulfat des Diamidoäthoxydiphenyls, welches beim Erhitzen mit Säuren ein mit dem oben erwähnten identisches Diamidooxydiphenyl liefert. Letzteres besitzt mithin wahrscheinlich folgende Constitution:

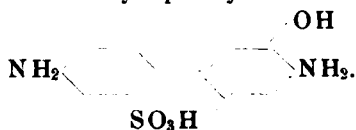


Von demselben leiten sich eine Reihe homologer Basen ab, die aus den Homologen der Benzol-azo-phenolsulfosäure gewonnen worden sind.

Geht man bei den beschriebenen Reactionen von dem Farbstoff aus, der aus  $\alpha$ -Diazonaphtalin und Paraphenolsulfosäure erhalten wird, so gelangt man zu einer Sulfosäure von der Zusammensetzung  $C_{16}H_{10} \cdot (NH_2)_2 \cdot OC_2H_5 \cdot SO_3H$ , welche sich als ein Derivat des  $\alpha$ -Phenylnaphtyls ergeben hat. Dieselbe sowohl, wie die daraus zu erhaltende unsulfirte Base ist isomer mit Körpern, welche aus den  $\beta$ -Naphtolazoderivaten erhalten werden können.

In den vom  $\beta$ -Naphtol sich ableitenden Azokörpern ist die Parastellung zur Azogruppe unbesetzt; es war daher zu erwarten, dass aus denselben Paradiamine durch Reduction entstehen. Versuche, durch Einwirkung von reducirenden Agentien auf Benzol-azo- $\beta$ -Naphtol zu einem Diamidooxynaphtylphenyl zu gelangen, gaben keine befriedigenden Resultate. Wenn auch dabei ausser Amidonaphtol und Anilin noch andere Basen entstehen, so war doch deren Isolirung nicht leicht durchzuführen. Es wurde deshalb ein anderes Verfahren gewählt. In das Benzol-azo- $\beta$ -Naphtol wurde mittelst Bromäthyl und Kali eine Aethylgruppe eingeführt. Der so erhaltene Körper lieferte bei der Reduction Diamidoäthoxynaphtylphenyl, aus welchem beim Erhitzen mit Säuren das gesuchte Diamidooxynaphtylphenyl entsteht. Abgesehen von dem speciellen Interesse, welches dieses Ergebniss für die vorliegende Untersuchung hat, ist es auch für die noch immer schwebende Frage nach der Constitution der  $\beta$ -Naphtolazoderivate von Bedeutung. Die Bildung eines Oxyäthers aus dem äthylirten Benzol-azo- $\beta$ -Naphtol beweist, dass auch im letzteren die Aethoxygruppe vorhanden ist. Diese Thatsache spricht entschieden für die Gegenwart einer Hydroxylgruppe in den  $\beta$ -Naphtolazoderivaten und gegen die von Liebermann<sup>1)</sup> und von Zinke<sup>2)</sup> aufgestellten Constitutionsformeln.

#### Diamidooxydiphenylsulfosäure.



Die  $p$ -Phenolsulfosäure verbindet sich mit Diazoverbindungen in durchaus befriedigender Weise, wenn man in sehr concentrirter Lösung bei nicht zu niedriger Temperatur ( $15^0$ ) mit einem Ueberschusse von Phenolsulfosäure arbeitet. Das Benzol-azo- $p$ -phenolsulfosaure Natron ist ein in grossen Blättern krystallisirender gelber Farbstoff von geringer Färbekraft. Er löst sich schwer in kaltem Wasser und Alkohol, leicht in Alkalien.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 2863.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVII, 3032.

300 g dieses Farbstoffs werden mit 500 g Wasser angerührt und eine Lösung von Zinnchlorür in Salzsäure unter beständigem Rühren mit der Vorsicht eingetragen, dass die Temperatur der Flüssigkeit 30° nicht übersteigt. Nach etwa 12stündigem Stehen ist die Reaction beendet. Man entfernt das Zinn mittelst Schwefelwasserstoff und dampft das Filtrat stark ein, wobei das Chlorhydrat der Diamidooxydiphenylsulfosäure in grossen wasserhellen Krystallen erhalten wird.

0.4211 g getrockneter Substanz gaben 0.1964 g Chlorsilber.

Ber. für $C_{12}H_{12}N_2SO_4 \cdot HCl$		Gefunden
Cl	11.21	11.54 pCt.

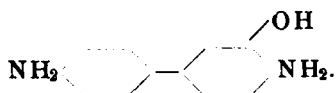
Es verhält sich also die Diamidooxydiphenylsulfosäure wie eine einsäurige Base. Zum Beweis der Gegenwart zweier Amidogruppen musste daher eine andere Bestimmungsmethode verwendet werden. Es wurde zu diesem Zweck ermittelt, wieviel einer  $\frac{1}{10}$  Normallösung von salpetrigsaurem Natron zu der kalten angesäuerten Lösung zugesetzt werden muss, bis freie salpetrige Säure nachweisbar ist. Da 1 ccm dieser Lösung 0.0014 g Stickstoff entspricht und wenige Tropfen genügen, um eine deutliche Reaction mit Jodkaliumstärke zu erzeugen, so giebt diese Methode sehr befriedigende Resultate.

2.1980 g des trocknen salzsauren Salzes verbrauchten 135 cm Lösung gleich 0.216 g Amidogruppe.

Ber. für $C_{12}H_9SO_4Cl \cdot (NH_2)_2$		Gefunden
NH <sub>2</sub>	10.11	9.82 pCt.

Die freie Sulfosäure entsteht aus dem Chlorhydrat durch vorsichtige Neutralisation oder beim Versetzen mit Natriumacetat. Sie ist ziemlich leicht löslich in Wasser und krystallisirt daraus in Nadeln. Mit Basen bildet sie durchweg sehr leicht lösliche Salze.

#### Diamidooxydiphenyl.



Wird das Chlorhydrat der Diamidooxydiphenylsulfosäure mit Wasser unter Druck auf 180° erhitzt, so entsteht das Sulfat des Diamidooxydiphenyls. Dasselbe ist in Wasser nahezu unlöslich, löst sich jedoch in verdünnter Salzsäure beim Erwärmen ziemlich leicht auf.

0.4318 g des bei 110° getrockneten Sulfats gaben 0.3330 g Baryumsulfat.

Ber. für $C_{12}H_8O \cdot (NH_2)_2H_2SO_4$		Gefunden
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	32.89	32.55 pCt.

Das salzsaure Salz ist leicht löslich in Wasser. Platinchlorid erzeugt in der Lösung desselben einen gelblichen Niederschlag des

in Wasser schwer, in Alkohol und Aether unlöslichen Platindoppelsalzes.

0.6620 g des Platindoppelsalzes gaben 0.6620 g Platin.

Ber. für $C_{12}H_8O \cdot (NH_2 \cdot HCl)_2 + PtCl_4 + 5H_2O$	Gefunden
Pt. 28.06	27.95 pCt.

Die freie Base wird aus ihren Salzen durch Soda gefällt. Sie krystallisirt aus Wasser in farblosen Blättern vom Schmelzpunkt 185°.

Eine Analyse desselben ergab:

0.1634 g Substanz gaben 0.0914 g Wasser und 0.4292 g Kohlensäure.

Ber. für $C_{12}H_{12}N_2O$	Gefunden
C 72.00	71.64 pCt.
H 6.00	6.24 „

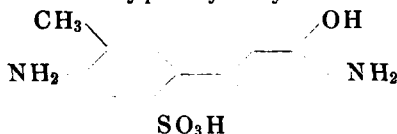
Die Base ist schwer löslich in Wasser, kaltem Alkohol, Aether und Benzol. Sie löst sich leicht in verdünnter Kali- oder Natronlauge. Die alkalischen Lösungen oxydiren sich rasch an der Luft. Salpetrige Säure verwandelt die Base in eine in Wasser sehr leicht lösliche Tetrazoverbindung.

1.9001 g verbrauchten 1.83 ccm einer  $\frac{1}{10}$  Normalnitritlösung.

Ber. für $C_{12}H_8O \cdot (NH_2)_2$	Gefunden
NH <sub>2</sub> 16.00	15.40 pCt.

Diese Tetrazoverbindung zeigt wesentlich abweichende Reactionen vom Tetrazodiphenyl, ist jedoch wie dieses im Stande, sich mit zwei Aequivalenten eines Phenols zu verbinden.

Diamidooxyphenyltolylsulfosäure,



Der aus *o*-Toluidin und *p*-Phenolsulfosäure erhaltene Farbstoff wurde in gleicher Weise wie der Anilinfarbstoff reducirt. Die entzinnte Flüssigkeit lässt beim Eindampfen Krystalle des Chlorhydrats der Diamidooxyphenyltolylsulfosäure fallen.

0.3597 g des bei 110° getrockneten Salzes gaben 0.1502 g Chlorsilber.

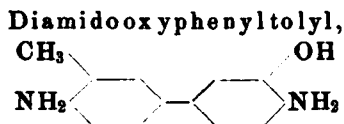
Ber. für $C_{13}H_{10}SO_4(NH_2)_2HCl$	Gefunden
Cl 10.74	10.68 pCt.

Essigsäures Natron erzeugt in der wässerigen Lösung des Chlorhydrats eine sofortige Ausscheidung der freien Sulfosäure in Form von farblosen, nadelförmigen Krystallen. Beim Erhitzen zersetzt sich die freie Säure, ohne einen deutlichen Schmelzpunkt zu zeigen. Sie

ist in Wasser ziemlich schwer, in Säuren und Alkalien sehr leicht löslich. Mit salpetriger Säure bildet sie eine Tetrazoverbindung, die in Wasser leicht löslich ist.

1.6980 g Sulfosäure verbrauchten 119 cem  $\frac{1}{10}$  Normalnitritlösung.

Ber. für $C_{13}H_{10}SO_4 \cdot (NH_2)_2$	Gefunden
$NH_2$ 10.78	11.21 pCt.



Durch Erhitzen der Diamidooxyphenyltolylsulfosäure mit Wasser auf  $180^\circ$  erhält man sofort farblose Krystalle des schwefelsauren Diamidooxyphenyltolyls. Dasselbe ist in Wasser nahezu unlöslich, leichter löslich in verdünnten Säuren.

0.7990 g Substanz gaben 0.5821 g Baryumsulfat.

Ber. für $C_{13}H_{10}O(NH_2)_2H_2SO_4$	Gefunden
$H_2SO_4$ 31.41	30.65 pCt.

Die freie Base krystallisiert aus Wasser in perlmutterglänzenden Blättern vom Schmelzpunkt  $177^\circ$ . Sie ist in Aether und Benzol schwer löslich. Leicht löst sie sich in verdünnter Kalilauge auf und fällt auf Zusatz von Essigsäure unverändert aus. Das Tetrazoderivat der Base gleicht dem Tetrazooxydiphenyl vollständig.

In der Benzolazo-*p*-phenolsulfosäure lässt sich der Wasserstoff der Hydroxylgruppe leicht durch Kohlenwasserstoffreste substituieren. Im Nachstehenden sind speciell die Aethyläther behandelt. Es würde wenig Interesse bieten, die gleichfalls dargestellten homologen Aether einzeln aufzuführen. Zur Aetherificirung kleiner Mengen wird benzolazophenolsulfosaures Natron in Alkohol und der äquivalenten Menge Kalihydrat gelöst und mit Bromäthyl am Rückflusskühler unter Quecksilberverschluss mehrere Stunden gekocht. Man lässt erkalten und filtrirt den ausgeschiedenen Aether ab. Derselbe wird durch Umkrystallisiren aus Wasser, dem man etwas Natronlauge zusetzt, völlig rein erhalten.

#### Diamidoäthoxydiphenylsulfosäure.

Das benzolazophenetolsulfosaure Natron wird in Wasser vertheilt und so lange Zinnchlorür zugegeben, bis alles in Lösung gegangen ist. Nimmt man die Reduction mit Zinkstaub und Natronlauge vor, so geht der Oxyazoäther farblos unter Bildung einer Hydrazoverbindung in Lösung. Nach dem Entfernen des Zinns, bezw. nach dem Ansäuern der Lösung der Hydrazoverbindung, wird die gebildete Di-

amidoäthoxydiphenylsulfosäure mit essigsaurem Natron gefällt. Sie krystallisirt in farblosen Nadeln. Sie ist schwer löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser. Mit Säuren sowohl, als mit Basen vereinigt sie sich zu Salzen. Das salzsaure Salz ist leicht löslich in Wasser und krystallisirt daraus in Nadeln, welche 2 aq enthalten.

1.0292 g Substanz verloren beim Trocknen 0.0989 g Wasser. 0.7714 g gaben 0.2850 g Chlorsilber.

Ber. für $C_{12}H_{16}N_2SO_4 \cdot HCl + 2H_2O$	Gefunden
$H_2O$ 9.47	9.61 pCt.
Cl 9.33	9.07 „

Das Natron-, sowie das Barytsalz der Säure ist leicht löslich in Wasser.

Die Bestimmung mit Nitritlösung ergab die Gegenwart zweier Amidogruppen.

#### Diamidoäthoxydiphenyl.

Zur Darstellung dieser Base erhitzt man gleiche Theile Diamidoäthoxydiphenylsulfosäure und Wasser in einem geschlossenen Gefässe 8—10 Stunden auf  $170^\circ$ . Nach dem Erkalten findet sich eine Masse schwer löslicher farbloser Prismen, welche das Sulfat der Base darstellen. 0.6464 g Sulfat auf dem Wasserbade getrocknet gaben 0.4580 g Baryumsulfat.

Ber. für $C_{14}H_{12}O \cdot (NH_2)_2H_2SO_4$	Gefunden
$H_2SO_4$ 30.06	29.79 pCt.

Das Sulfat ist leicht löslich in Salzsäure unter Bildung eines sauren Salzes. Durch Alkalien wird aus der Lösung die freie Base abgeschieden. Sie ist schwer löslich in Wasser und krystallisirt daraus in glänzenden, flachen Nadeln vom Schmelzpunkt  $134-135^\circ$ . Sie löst sich leicht in heissem Alkohol, nur wenig in Aether und Benzol. In Kalilauge löst sie sich nicht. Beim Erhitzen derselben mit Salzsäure im Rohr wird die Aethylgruppe abgespalten und man erhält das Diamidooxydiphenyl vom Schmelzpunkt  $185^\circ$ .

#### Diamidoäthoxyphenyltolylsulfosäure.

Die *o*-Toluol-azo-*p*-phenolsulfosäure wurde äthylirt und der Aether mit Zinnchlorür reducirt. Aus der entzinnnten Lösung fällt essigsaures Natron die freie Sulfosäure als krystallinischen Niederschlag aus. Sie ist schwer löslich in Wasser. Das salzsaure Salz krystallisirt in grossen prismatischen Krystallen mit 4 Molekülen Krystallwasser.

1.4536 g Substanz verloren beim Trocknen 0.2481 g Wasser, 0.5707 g trockne Substanz gaben 0.2280 g Chlorsilber.

Ber. für $C_{15}H_{19}N_2SO_4Cl + 4H_2O$	Gefunden
$H_2O$ 16.70	17.00 pCt.
Cl 9.91	9.89 „

Das Barytsalz krystallisirt aus concentrirter, wässriger Lösung in concentrisch gruppirten Nadeln, die 8 aq enthalten.

0.5887 g Substanz verloren beim Trocknen 0.0931 g Wasser und gaben 0.1481 g Baryumsulfat.

Ber. für $(C_{15}H_{17}N_2SO_4)_2Ba + 8H_2O$	Gefunden
H <sub>2</sub> O 15.60	15.98 pCt.
Ba 17.58	17.57 „

#### Diamidoäthoxyphenyltolyl<sup>1)</sup>.

Das Sulfat der Base wird durch Erhitzen der vorstehend beschriebenen Sulfosäure mit Wasser auf 170° gewonnen. Man erhält es in gut ausgebildeten, grossen Krystallen.

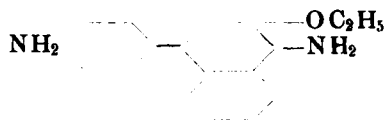
0.4017 g trocknes Sulfat gaben 0.2729 g Baryumsulfat.

Ber. für $C_{15}H_{18}ON_2 \cdot H_2SO_4$	Gefunden
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 28.82	28.60 pCt.

Die freie Base krystallisirt aus Wasser, worin sie sich schwer löst, in wasserfreien flachen Nadeln vom Schmp. 117.5°. Sie ist in kaltem Alkohol, Aether und Benzol schwer löslich. Durch Verseifung der Oxäthylgruppe wird daraus das Diamidooxyphenyltolyl vom Schmp. 177° erhalten.

Ueber die grosse Gruppe von Basen, welchen das Phenylnaphtyl zu Grunde liegt, soll demnächst eingehender berichtet werden. Es sei nur als Beispiel die Gewinnung einer Base aus dem Benzol-azo-β-Naphtol beschrieben und bemerkt, dass auch die aus β-Naphtol-sulfosäuren und Diazoverbindungen entstehenden Farbstoffe sowohl Aether als auch Diamine liefern.

#### Diamidoäthoxynaphtylphenyl,



Benzol-azo-β-Naphtol wird mit der äquivalenten Menge Kalihydrat in Alkohol gelöst, Bromäthyl zugegeben und 24 Stunden unter geringem Druck zum Sieden erhitzt. Man lässt erkalten und filtrirt vom Bromkalium, sowie unangegriffenem Farbstoff ab. Nach dem Verdunsten des Alkohols bleibt der Benzol-azo-β-Naphtoläthyläther

<sup>1)</sup> Eine mit diesem Körper isomere Base ist von J. R. Geigy aus Benzol-azokresoläther erhalten worden. (Patent-Anmeldung G. 4267.)

als dunkelrothes Oel zurück. Er ist bei gewöhnlicher Temperatur dickflüssig und erstarrt in der Kälte. Die Ausbeute ist sehr befriedigend. Auf Zusatz von Zinnchlorür und Salzsäure zur alkoholischen Lösung des Aethers tritt allmählich Entfärbung ein. Man dampft den Alkohol ab und fällt aus der wässrigen Lösung das salzsaure Salz des gebildeten Diamidoäthoxynaphtylphenyls durch überschüssige Salzsäure aus. Dasselbe krystallisirt aus Wasser in seideglänzenden Nadeln.

0.2802 g Chlorhydrat gaben 0.2270 g Chlorsilber.

Ber. für $C_{18}H_{18}ON_2 \cdot (HCl)_2$	Gefunden
Cl 20.22	20.01 pCt.

Das neutrale Sulfat ist schwer löslich in Wasser. Die freie Base fällt aus den Lösungen der Salze auf Zusatz von Alkalien in weissen Flocken aus: Sie färbt sich in feuchtem Zustande leicht dunkel. Sie schmilzt bei  $72^\circ$ , ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Die alkoholische Lösung besitzt eine grünblaue, die Aether- und Benzollösung eine violette Fluorescenz. Salpetrige Säure bildet eine in Wasser leicht lösliche Tetrazoverbindung, welche die charakteristischen Eigenschaften der Tetrazoderivate der Paradiamine zeigt, z. B. mit Naphtolsulfosäuren combinirt rein blaue Farbstoffe liefert.

1.8882 g Chlorhydrat verbrauchten 105 cem  $\frac{1}{10}$  Normalnitritlösung.

Ber. für $C_{18}H_{14}O \cdot (NH_2HCl)_2$	Gefunden
NH <sub>2</sub> 9.11	8.90 pCt.

Die beschriebenen Oxydiphenylbasen ergeben eine grosse Reihe werthvoller Tetrazofarbstoffe. Letztere sind, ebenso wie die Verfahren zur Darstellung der Diamine selbst, der Firma L. Cassella & Co. in Frankfurt a/M. durch Patentanmeldungen geschützt.

Von Hrn. Dr. J. Rosenheck wurde ich bei Ausführung der vorstehenden Versuche in vorzüglicher Weise unterstützt.

Mainkur, im November 1887; Frankfurter Anilinfarbenfabrik Gans & Co.